

XP-002287055

AN - 1994-156778 [19]

AP - JP19920253088 19920922

CPY - ASAE

DC - A14 E12 E17 E32

FS - CPI

IC - C08K3/26 ; C08K5/09 ; C08K5/11 ; C08L27/06

MC - A04-E02E A08-A04A A08-P04 A12-P01 E05-B01 E05-L03C E10-G02 E34-B02
E34-C03 E35-C

M3 - [01] J0 J012 J2 J272 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M282 M314 M321 M332 M342 M382
M391 M416 M620 M782 M903 M904 N101 Q130 Q614 Q620 Q622; 9419-D5201-M
- [02] A220 A430 A960 C710 G010 G020 G021 G040 G100 G221 H401 H481 H714
H721 J0 J011 J1 J131 J171 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M280 M281 M316 M320 M321
M331 M342 M381 M391 M411 M510 M520 M530 M531 M540 M620 M630 M782 M903
M904 N101 Q130 Q620 Q622; 9419-D5202-M

- [03] A212 A313 A430 A940 C101 C106 C108 C530 C550 C730 C801 C802 C805
C807 M411 M782 M903 M904 N101 Q130 Q620 Q622; 9419-D5203-M

PA - (ASAE) ASAHI DENKA KOGYO KK

PN - JP6100749 A 19940412 DW199419 C08L27/06 006pp

PR - JP19920253088 19920922

XA - C1994-071995

XIC - C08K-003/26 ; C08K-005/09 ; C08K-005/11 ; C08L-027/06

AB - J06100749 A polyvinyl chloride resin compsn. for packaging of foods is
prepd. by compounding 10-50 pts. by wt. of (a) adipic acid
ester-contg. plasticiser, 0.01-5 pts. by wt. of (b) calcium salt of
organic carboxylic acid, 0.01-5 pts. by wt. of (c) zinc salt of
organic carboxylic acid, and 0.01-10 pts. by wt. of (d) a
zinc-modified cpd. of formula $Mg(y_1)Zn(y_2)Al_x(OH)_2(CO_3)_x/2.mH_2O$ with
100 pts. by wt. of polyvinyl chloride resin. In formula, x is above 0
up to 0.5; $y_1 + y_2 = 1 - x$; $y_1 = 0.3$ to 1; and y_2 is above 0 up to 0.5,
and m is 0 or an arbitrary positive number.

- ADVANTAGE - The compsn. has excellent heat stability when it is
processed, and also, has a restraining effect for colouring caused by
heating. (Dwg. 0/0)

CN - 9419-D5201-M 9419-D5202-M 9419-D5203-M

IW - POLYVINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION PACKAGE FOOD COMPRISE PVC ADIPIC
ACID ESTER CONTAIN PLASTICISED ORGANIC CALCIUM CARBOXYLATE ORGANIC
ZINC CARBOXYLATE ZINC MODIFIED MAGNESIUM ALUMINIUM CARBONATE

IKW - POLYVINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION PACKAGE FOOD COMPRISE PVC ADIPIC
ACID ESTER CONTAIN PLASTICISED ORGANIC CALCIUM CARBOXYLATE ORGANIC
ZINC CARBOXYLATE ZINC MODIFIED MAGNESIUM ALUMINIUM CARBONATE

NC - 001

OPD - 1992-09-22

ORD - 1994-04-12

PAW - (ASAE) ASAHI DENKA KOGYO KK

TI - Polyvinyl chloride resin compsn. for packaging of food - comprises
PVC, adipic acid ester-contg. plasticiser, organic calcium
carboxylate, organic zinc carboxylate and zinc-modified magnesium
aluminium carbonate

A01 - [001] 017 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 CI 7A ;

H0000 ; H0011-R ; P1796 P1809 ;
- [002] 017 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8366-R ; Q9999 Q7589-R ; N9999
N6439 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B4273 B4240 ; B9999 B3178 ;
K9461 ;
- [003] 017 ; G2404-R D01 D11 D10 D63 F41 E00 E13 ; A999 A384 ;
- [004] 017 ; D01 D61-R F35-R Ca 2A ; A999 A511 A486 ; A999 A771 ;
- [005] 017 ; D01 D61-R F35-R Zn 2B Tr ; A999 A511 A486 ; A999 A771 ;
- [006] 017 ; D00 F44 Mg 2A Al 3A Zn 2B Tr F21 H- C- 4A O- 6A ; A999
A511 A486 ; A999 A771 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100749

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	K G Y	9166-4 J		
C 0 8 K 3/26	K G L	7242-4 J		
5/09	K G W	7242-4 J		
5/11		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-253088	(71) 出願人	000000387 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月22日	(72) 発明者	原田 昌史 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内
		(72) 発明者	石塚 秀博 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内
		(72) 発明者	長浜 勝 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 羽鳥 修

(54) 【発明の名称】 食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 加工時の熱安定性に優れた食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物を提供すること。

【構成】 本発明の食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物は、ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に、(イ) アジピン酸エステル系可塑剤10～50重量部、(ロ) 有機カルボン酸のカルシウム塩0.01～5重量部、(ハ) 有機カルボン酸の亜鉛塩0.01～5重量部および(ニ) 亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物0.01～10重量部を含有してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に、

(イ) アジピン酸エステル系可塑剤10～50重量部、

(ロ) 有機カルボン酸のカルシウム塩0.01～5重量部、

(ハ) 有機カルボン酸の亜鉛塩0.01～5重量部および(ニ) 亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物0.01～10重量部を含有してなる食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくは、特に食品包装用ポリ塩化ビニルストレッチフィルム成型用に適するポリ塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリ塩化ビニルストレッチフィルムは、その優れた透明性、柔軟性、ガスバリア性、食品保存性、包装適性によって、近年デパート、スーパーマーケットなどの食品売場で精肉、鮮魚、青果、惣菜などの食品包装用フィルムとして多量に使用されている。

【0003】 上記ポリ塩化ビニルストレッチフィルムを製造する際には、例えばインフレーション法またはT-ダイ法のような溶融押出成型において、製品に焼けやメヤニが発生したりして、ロングラン性に問題があった。このため、種々の添加剤などを添加して、これらの問題の解決を図ろうとする試みがなされてきた。

【0004】 また、上記ポリ塩化ビニルストレッチフィルムを成型する際の延伸性を向上するために、高重合度のポリ塩化ビニル系樹脂を使用する傾向にあり、当然加工条件は厳しくなるため、より有効なロングラン性向上剤が要求されてきた。

【0005】 特開平3-41142号公報にはハイドロタルサイト化合物を食品包装用塩化ビニル系樹脂に添加することが提案されているが、その効果は未だ不十分なものであった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はいかかる現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、ポリ塩化ビニル樹脂にアジピン酸エステル系可塑剤、有機カルボン酸のカルシウム塩、有機カルボン酸の亜鉛塩および亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物を含有させることによって焼け防止、ロングラン性に優れた加工の容易な食品包装用に適するポリ塩化ビニル系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】 すなわち、本発明は、ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に、(イ) アジピン酸エステル系可塑剤10～50重量部、(ロ) 有機カルボン酸のカルシウム塩0.01～5重量部、(ハ) 有機カルボン酸の亜鉛塩0.01～5重量部および(ニ) 亜鉛変性ハイドロタル

サイト化合物0.01～10重量部を含有してなる食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

【0008】 以下、本発明のポリ塩化ビニル系樹脂組成物について詳細に説明する。

【0009】 本発明のポリ塩化ビニル系樹脂組成物の

(イ) 成分のアジピン酸エステル系可塑剤は1種または2種以上の一価アルコールあるいは2価以上の多価アルコールとアジピン酸との通常の反応で得られるエステル化合物あるいはポリエステル化合物である。上記一価アルコールとしては、n-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デシルアルコール、イソヘプチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソオクチルアルコール、イソノニルアルコール、イソデシルアルコールなどがあげられる。また、上記多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオールなどがあげられる。

【0010】 上記(イ)成分の添加量は、ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、10～50重量部、好ましくは20～40重量部である。

【0011】 また、本発明のポリ塩化ビニル系樹脂組成物の(ロ)成分の有機カルボン酸のカルシウム塩および

(ハ)成分の有機カルボン酸の亜鉛塩を構成する有機カルボン酸としては、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ケトステアリン酸、クロロステアリン酸、フェニルステアリン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、プラシジン酸および類似酸ならびに獣脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、桐油脂肪酸、大豆油脂肪酸及び綿実油脂肪酸などの天然に産出する上記の酸の混合物、安息香酸、p-ト-ブチル安息香酸、エチル安息香酸、イソプロピル安息香酸、トルイル酸、キシリル酸、サリチル酸、5-ト-オクチルサリチル酸、ナフテン酸、シクロヘキサカルボン酸等の一価カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オキシフタル酸、クロロフタル酸、アミノフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メタコン酸、イタコン酸、アコニット酸等の二価カルボン酸のモノエステルなどがあげられる。

【0012】 上記(ロ)成分及び上記(ハ)成分の添加量は、ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、各

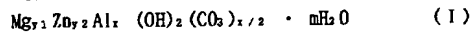
3

々0.01~5重量部、好ましくは、0.05~3重量部である。

【0013】本発明のポリ塩化ビニル系樹脂組成物の(二)成分の亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物としては、下記【化1】の一般式(1)で表される化合物が挙げられ、これらは通常の方法で亜鉛化合物によりハイドロタルサイト化合物を処理することによって得られるもので、合成時に亜鉛化合物によって後処理する方法によって得られた亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物であってもよい。

【0014】

【化1】



(式中、 x 、 y_1 及び z_1 は各々下記式で表される条件を満足する数を示し、 m は0または任意の正数を表す。 $0 < x \leq 0.5$ 、 $y_1 + y_2 = 1 - x$ 、 $y_1 \geq y_2$ 、 $0.3 \leq y_1 < 1$ 、 $0 < y_2 < 0.5$)

【0015】また、上記(二)成分として、上記亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物の表面を、ステアリン酸などの高級脂肪酸類、オレイン酸アルカリ金属塩などの高級脂肪酸金属塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩などの有機スルホン酸金属塩類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類またはワックスなどで被覆したものも使用できる。

【0016】上記(二)成分の添加量は、ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。

【0017】また、本発明になるポリ塩化ビニル系樹脂組成物には、各種のエポキシ化植物油を使用することができる。これらのエポキシ化植物油としては、たとえば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化桐油などがあげられる。

【0018】上記エポキシ化植物油の添加量は、ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、好ましくは2~30重量部、さらに好ましくは5~20重量部である。

【0019】さらに、本発明のポリ塩化ビニル系樹脂組成物には、目的に応じてセバチン酸エステル、アゼライン酸エステル、アセチルクエン酸エステル、ポリエステル系可塑剤などの可塑剤を併用することができる。

【0020】好適な食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物を得るためには、本発明のポリ塩化ビニル系樹脂組成物に、さらに、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、 C_{12} ~アルキル・ビスフェノールA・ポリホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリンペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどの有機ホスファイト化合物を添加することが好ましい。

【0021】上記有機ホスファイト化合物の添加量は、

4

ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0.1~5重量部が好ましい。

【0022】本発明の食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物に、 β -ジケトン類を添加することができる。これらの β -ジケトン類としては、たとえば、ベンゾイル-*p*-クロルベンゾイルメタン、ベンゾイルアセチルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、バルミトイル・ベンゾイルメタン、ステアロイル・ベンゾイルメタン、ラウロイル・ベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、4-メトキシベンゾイル・ベンゾイルメタン、ビス(4-メトキシベンゾイル)メタン、ビス(4-クロロベンゾイル)メタン、ビス(3,4-メチレンジオキシベンゾイル)メタン、ベンゾイル・アセチル・オクチルメタン、ステアロイル・4-メトキシベンゾイルメタン、ビス(4-第三ブチルベンゾイル)メタン、ベンゾイル・アセチル・エチルメタン、ベンゾイル・トリフルオルアセチルメタン、4-第三ブチルベンゾイル・ベンゾイルメタン、オレイル・ベンゾイルメタン、ベンゾイル・フェニルアセチルメタンなどがあげることができ、また、これらの β -ジケトン類の金属(リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛など)錯塩も添加することができ、特に、アルカノイル・アロイルメタン類およびそれらの金属錯塩類が好ましい。

【0023】上記 β -ジケトン類またはその金属錯塩の添加量は、ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0.001~3.0重量部が好ましい。

【0024】また、加工を容易に行うため、従来公知の滑剤の1種または2種以上を添加することが好ましい。

【0025】さらに、本発明のポリ塩化ビニル系樹脂組成物には、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂、ゴム、架橋剤、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、防曇剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、難燃剤、蛍光剤、防衛剤、殺菌剤、金属不活性剤、離型剤、顔料、加工助剤、抗菌剤、光安定剤などを配合することができる。

【0026】また、本発明におけるポリ塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単重合体、及び塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-ウレタン共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニ

ルマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-マレイミド共重合体などの塩化ビニル共重合体、および上記樹脂とポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテンなどの α -オレフィン重合体又はエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィンおよびこれらの共重合体、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン、スチレンと他の単量体（例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリル等）との共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル酸アステル-スチレン-ブタジエン共重合体、メタクリル酸エステル-スチレン-ブタジエン共重合体とのブレンド品などをあげることができる。これら塩化ビニル系樹脂類は乳化重合、懸濁重合、溶液*

*重合、塊状重合などのような従来公知の重合法の何れによって得られたものであってもよい。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例によって制限を受けるものではない。

【0028】実施例1

下記【配合】の配合物を二本ロールミルにより170℃で混練してシート上げた。そのシートを切って約5mm角程度の小片とし、トルクレオメーター（温度200℃、回転数80rpm、投入量60g、容量60cc）で分解時間を測定した。

【0029】その結果を下記【表1】に示した。

【0030】

【配合】	
ポリ塩化ビニル樹脂	重量部
（信越化学（株）製TK-1300）	100
アジピン酸ジイソノニル	
エポキシ化大豆油	30
安息香酸カルシウム	8
オレイン酸亜鉛	0.05
リシノール酸亜鉛	0.1
グリセリンモノオレート	0.06
ポリグリセリンオレート	0.5
ポリオキシエチレン（s）アルキルエーテル	1.0
トリスノニルフェニルホスファイト	0.5
試験化合物（【表1】参照）	0.5
	0.3

【0031】

【表1】

No	試 験 化 合 物	分解時間
比較例		分
1-1	なし	17
1-2	$\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	32
実施例		
1-1	$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	43
1-2	$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.42\text{H}_2\text{O}$	42
1-3	$\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.16}\text{Al}_{0.24}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.12} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$	41
1-4	$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.13} \cdot 0.39\text{H}_2\text{O}$	38

【0032】実施例2

下記〔配合〕の配合物にて、180℃でロール上げし、プレスして着色を目視により評価した。プレス条件は195℃、100kg/cm²で5分、10分及び20分の3点とした。評価基準は10段階で、1が全く着*

*色のない状態を表し、数値の増加に伴い着色が大きいことを示す。

【0033】その結果を下記〔表2〕に示した。

【0034】

〔配合〕	重量部
ポリ塩化ビニル樹脂 (日本ゼオン(株)製Geon-101EP)	100
アジピン酸ジイソノニル	40
エポキシ化大豆油	8
トリスノニルフェニルホスファイト	0.5
オレイン酸カルシウム	0.2
リシノール酸亜鉛	0.2
グリセリンモノオレート	1.5
ポリオキシメチレン(s)アルキルエーテル	0.5
試験化合物(〔表2〕参照)	0.3

【0035】

〔表2〕

No	試 験 化 合 物	プ レ ス 着 色		
		5分後	10分後	20分後
比較例 2-1	なし	1	4	7
2-2	$\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.17}$	1	5	10
実施例 2-1	$\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.17}$	1	3	4
2-2	$\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.16}\text{Al}_{0.24}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.12}$	1	2	4
2-3	$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.13}$	1	2	5

【0036】上記〔表1〕及び〔表2〕に示した結果から明らかなように、ポリ塩化ビニル系樹脂、アジピン酸エステル系可塑剤、有機カルボン酸のカルシウム塩および有機カルボン酸亜鉛塩からなる食品用塩化ビニル系樹脂組成物に通常のマグネシウムとアルミニウムとの複合塩であるハイドロタルサイトを添加しても、ある程度加工時の熱安定性の向上はみられるが、加熱による着色を低下させるという欠点を有している。

【0037】これに対して、ポリ塩化ビニル系樹脂、ア

ジピン酸エステル系可塑剤、有機カルボン酸のカルシウム塩および有機カルボン酸亜鉛塩からなる食品用塩化ビニル系樹脂組成物に、本発明の如く亜鉛変性のハイドロタルサイトを添加することによって加工時の安定性は著しく向上し、さらに加熱による着色の抑制効果も奏する。

【0038】

【発明の効果】本発明の食品包装用ポリ塩化ビニル系樹脂組成物は、加工時の熱安定性に優れたものである。